

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53677

(P2000-53677A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク* (参考)
C 0 7 D 333/10		C 0 7 D 333/10	3 K 0 0 7
275/02		275/02	4 C 0 2 3
277/22		277/22	4 C 0 3 3
279/20		279/20	4 C 0 3 6
333/54		333/54	4 C 0 6 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-225680	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成10年8月10日(1998.8.10)	(72)発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(74)代理人	100081765 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

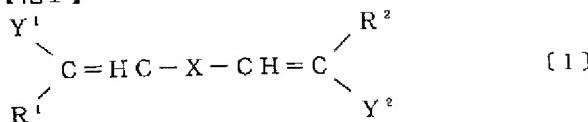
(54) [発明の名称] 芳香族炭化水素化合物およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高い発光特性と駆動電圧の低電圧化を共に満足するとともに、耐熱性に有していて耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子の素材として有用性の高い芳香族炭化水素化合物と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】下記一般式〔1〕、

【化1】

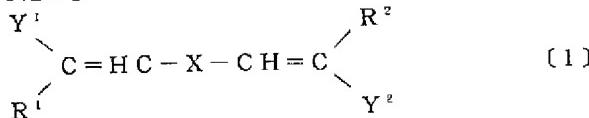


〔式中、Xは、置換基としてアルキル基やアリール基などを有していてもよい炭素数21～60のアリーレン基またはポリアリーレン基、Y¹、Y²は、炭素数4～30の硫黄原子を含有する複素環または該複素環を含有するポリアリーレン基、R¹、R²は、水素、アルキル基、アリール基などを表す。〕で表される芳香族炭化水素化合物と、一対の電極間に該芳香族炭化水素化合物を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物。

【化1】



〔式〔1〕中、Xは、置換基として炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選択される1種または2種以上の基を有していてもよい炭素数21～60のアリーレン基またはポリアリーレン基を表し、Y¹、Y²は、それぞれ独立に炭素数が4～30でありかつ硫黄原子を含有する複素環からなる一価の基または該複素環を含むアリーレン基の集合体である硫黄原子含有ポリアリーレン基を表し、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子または置換基として炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選択される1種または2種以上の基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基もしくは該アリール基の集合体であるポリアリール基または炭素数4～30の複素環からなる一価の基を表す。〕

【請求項2】一対の電極間に、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を挟持してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】一対の電極間に発光層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層の構成材料として前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】一対の電極間に発光層および少なくとも正孔輸送層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送層の構成材料として前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記発光層に再結合サイト形成物質を含有させてなる請求項3または4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】前記再結合サイト形成物質として、蛍光量子収率が0.3～1.0である蛍光材料を用いてなる請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項7】前記再結合サイト形成物質として、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を用いてなる請求項

5または6に記載の有機エクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な芳香族炭化水素化合物と、この化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称することがある）に関する。さらに詳しくは、有機EL素子の構成材料として有用性の高い硫黄原子含有芳香族炭化水素化合物と、この化合物を用いた化学的安定性と耐熱性に優れた有機EL素子に関する。

10 た有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用した有機EL素子は、自己発光であることから視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れているという特徴を有している。したがって、薄膜ディスプレイ素子や液晶ディスプレイのバックライト、平面光源などの分野に使用されている。

【0003】現在実用化されているエレクトロルミネッセンス素子は、分散型エレクトロルミネッセンス素子で

20 ある。この分散型エレクトロルミネッセンス素子は、数十ボルト、10キロヘルツ以上の交流電圧を必要とするため、その駆動回路が複雑になっている。このようなことから、駆動電圧を10ボルト程度まで低下させることができ、高輝度に発光することができる有機EL素子が、近年盛んに研究されている。たとえば、C. W. Tang and S. A. Van Slyke App. 1. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913~915 (1987) や、特開昭63-264629号公報において、有機薄膜EL素子の構成が、透明電極

30 ／正孔注入層／発光層／背面電極の積層型であるものが提案されており、ここで用いられている正孔注入層により効率よく正孔を発光層内に注入することができるようになされている。このような有機EL素子において用いられる発光層は、単層であってもよいのであるが、上記のように、電子輸送性と正孔輸送性とのバランスが良くなかったことから、多層に積層することにより、性能の向上が図られてきた。

【0004】ところで、このように積層構造に形成するためには、その製造工程が煩雑になり所要時間も長くな

40 るほか、各層に薄膜性が要求されるなどの制限が多いという問題がある。さらに、近年においては、情報機器などのコンパクト化や携帯型への移行の要請が高まり、これらの駆動電圧のさらなる低電圧化の要望が増大している。そこで、前記正孔注入層の改良や正孔輸送材料の開発などによって、この駆動電圧の低電圧化が種々試みられているが、充分に満足しうるまでには至っていない。このような駆動電圧の低電圧化のため、例えば特開平5-294959号公報においては、分子の末端部にチオフェン構造単位を有する化合物を用いた有機EL素子を提案している。このようにチオフェン構造単位を導入す

50

ることにより、高輝度が得られ駆動電圧を低電圧化することができるのであるが、ここで提案されているチオフェン系化合物は化学的な安定性において充分でなく、長時間の連続使用に耐え得る耐熱性に欠けるという難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の状況に鑑み、有機EL素子の構成材料として用いた際に、有機EL素子の高い発光特性と駆動電圧の低電圧化を満足するとともに、高い耐熱性を有する有機化合物とそれを用いた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

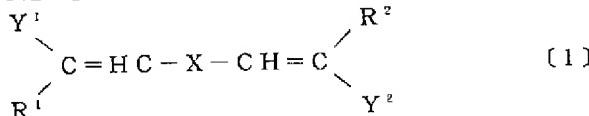
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、特定の化学構造を有する硫黄原子含有芳香族炭化水素化合物が、前記目的を達成することを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 下記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物。

【0007】

【化2】



【0008】〔式〔1〕中、Xは、置換基として炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選択される1種または2種以上の基を有していてもよい炭素数21～60のアリーレン基またはポリアリーレン基を表し、Y¹、Y²は、それぞれ独立に炭素数が4～30でありかつ硫黄原子を含有する複素環からなる一価の基または該複素環を含むアリーレン基の集合体である硫黄原子含有ポリアリーレン基を表し、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子または置換基として炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基およびハロゲン原子からなる群から選択される1種または2種以上の基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基もしくは該アリール基の集合体であるポリアリール基または炭素数4～30の複素環からなる一価の基を表す。〕

(2) 一対の電極間に、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を挟持してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 一対の電極間に発光層を設けた有機エレクトロル

ミネッセンス素子において、該発光層の構成材料として前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 一対の電極間に発光層および少なくとも正孔輸送層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送層の構成材料として前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 (5) 前記発光層に再結合サイト形成物質を含有させてなる、前記(3)または(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) 前記再結合サイト形成物質として、蛍光量子収率が、0.3～1.0である蛍光材料を用いてなる、前記(5)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) 前記再結合サイト形成物質として、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を用いてなる、前記(5)または(6)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の芳香族炭化水素化合物は、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物であるが、この一般式〔1〕のXおよびR¹、R²が表す置換基の炭素数炭素数1～30のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、30 ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基など挙げられる。また、炭素数1～30のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。そして、炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、スチリル基、スチリルフェニル基などが挙げられ、炭素数6～18のアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、スチリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。そして、これらXや、R¹、R²における置換基は、存在しなくてもよいし、1個置換されたものであっても、2個以上置換されたものであってもよく、またこれらの芳香環や複素環への置換位置に制約はない。

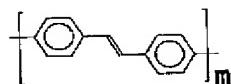
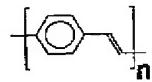
【0010】また、このような置換基を有していてもよい前記Xが表す炭素数21～60のアリーレン基としては、クオーターフェニレン、キンクフェニレン、セクシフェニレンなどの直鎖型や、ペンタセンジイル、ペンタフェンジイル、コロネンジイル、ピランスレンジイルな

どの芳香族縮合環型のものが挙げられる。また、炭素数21～60のポリアリーレン基としては、ジフェニルアントラセンジイル、ジビフェニルアントラセンジイル、ジフェニルビナフチレン、ジアンスリルターフェニレン、ジビフェニルナフチレンなどが挙げられる。

【0011】つぎに、前記一般式〔1〕のY¹、Y²が表す炭素数が4～30でありかつ硫黄原子を含有する複素環からなる一価の基における複素環としては、チオフェン、ベンゾチオフェン、チアゾール、チアンスレン、フェノキサチニン、フェノチアジンなどが挙げられ、該複素環を含むアリーレン基の集合体である硫黄原子含有ポリアリーレン基としては、上記硫黄原子を含有する複素環とアリーレン、たとえばフェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、ターフェニレン、アントラセンジイル、クオーターフェニレンあるいは下記式、

【0012】

【化3】



【0013】〔式中、n、mは、いずれも1～5の整数である。〕で表される基が組合わされて連結した基であり、例えば、ジフェニルチオフェンジイル、ビアンスリルベンゾチオフェンジイル、ジビフェニルチアンスレンジイル、ナフチルチオフェンジイルなどがある。さら

10

20

30

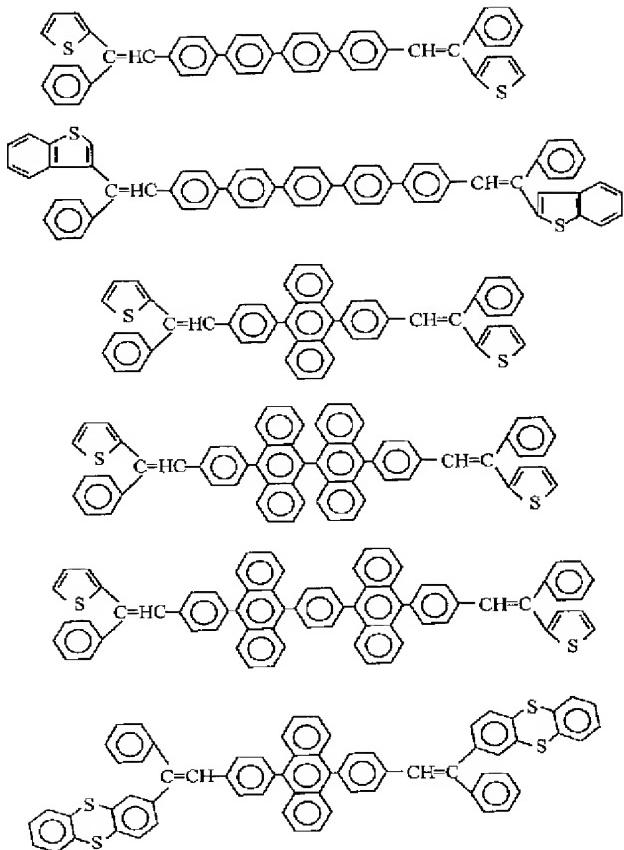
に、前記一般式〔1〕のR¹、R²が表す炭素数6～30のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、スチリル基、スチリルフェニル基などが挙げられ、該アリール基の集合体であるポリアリール基としては、例えばジフェニルアンスラセン、ビナフチル、ジアンスリルターフェニル、ジビフェニルナフタレンなどが挙げられる。また、炭素数4～30の複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、2-ヒドロキシピロール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、1-ベンゾチオフェン、2-ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、カルバゾール、2-ヒドロキシピラン、2-ヒドロキシクロメン、1-ヒドロキシ-2-ベンゾピラノン、キサンテン、4-ヒドロキシチオピラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、4-ヒドロキシキノリジン、フェナンスリジン、アクリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラザン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾイミダゾール、1-ヒドロキシインダゾール、1, 8-ナフチリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キナクサリン、キナゾリン、シノリン、フタラジン、ピュリン、テリジン、ペリミジン、1, 10-フェナンスロリン、チアンスレン、フェノキサチニン、フェノキサジン、フェノチアジン、フェナジン、フェナサジンなどが挙げられる。

【0014】つぎに、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物について、その具体的な化合物を例示すると、以下のものが挙げられる。

【0015】

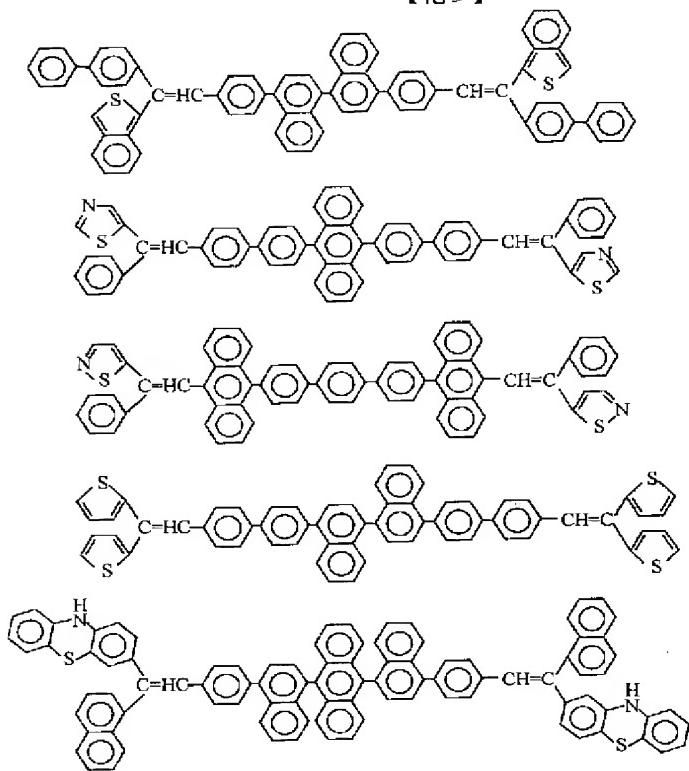
【化4】

30



【0016】

* * 【化5】

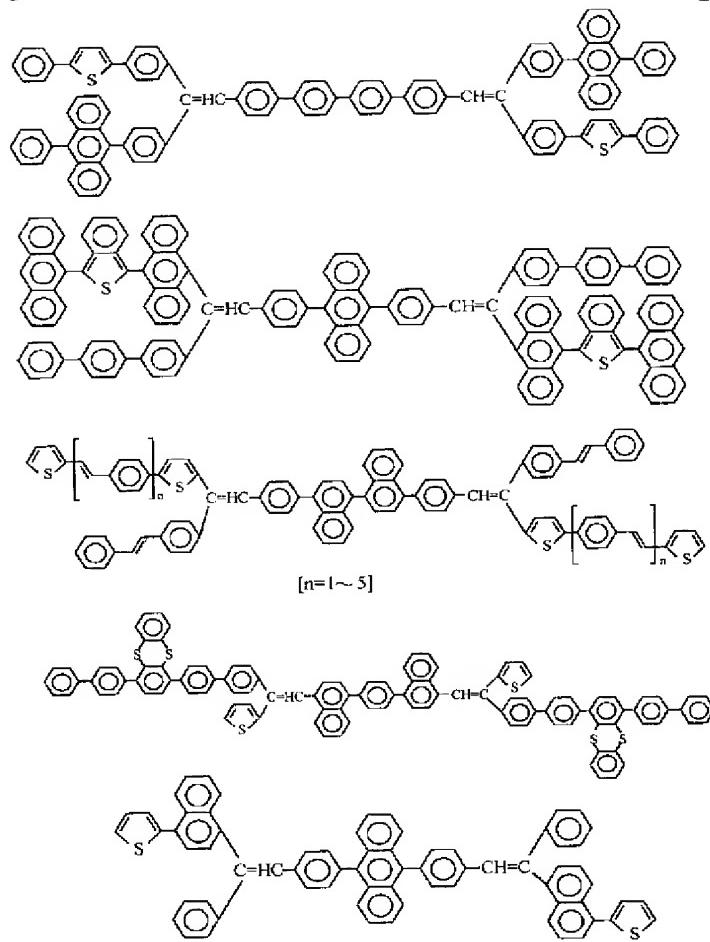


【0017】

* * 【化6】

9

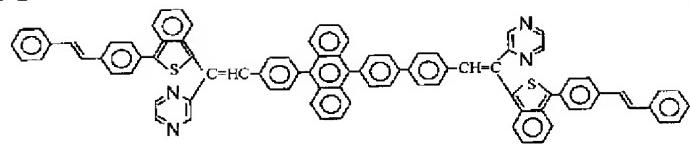
10



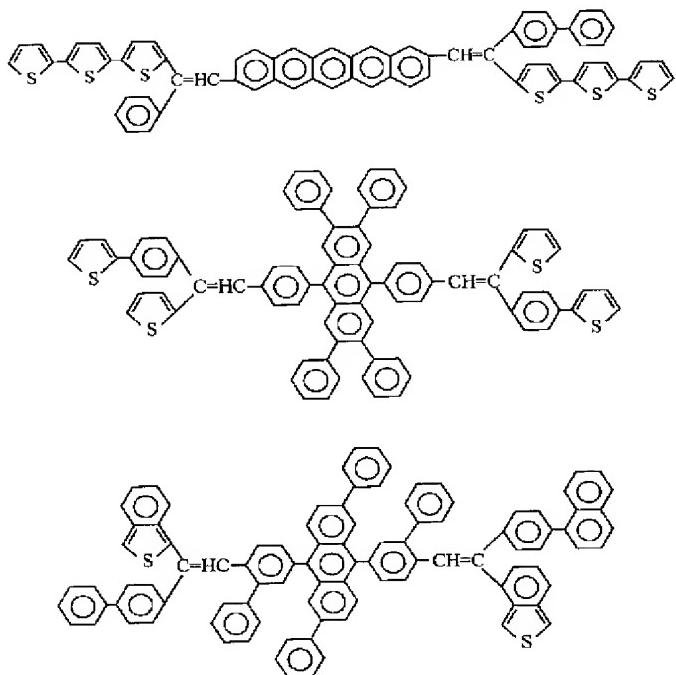
【0018】

* * 【化7】

11



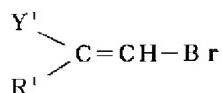
12



【0019】つぎに、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を製造する方法については、たとえば下記の方法によることができる。すなわち、下記一般式、

【0020】

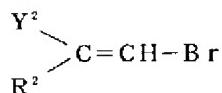
【化8】



【0021】〔式中のR¹、Y¹は、前記一般式〔1〕におけるR¹、Y¹と同じである。〕で表される化合物、または下記一般式、

【0022】

【化9】



【0023】〔式中のR²、Y²は、前記一般式〔1〕におけるR²、Y²と同じである。〕で表される化合物をグリニヤール試薬とした後に、下記一般式、

【0024】

【化10】



【0025】〔式中のXは、前記一般式〔1〕におけるXと同じである。〕で表されるジブロモ化合物とカップ*50

* リングさせることにより、前記一般式〔1〕で表される芳香族炭化水素化合物を効率よく製造することができる。つぎに、本発明の有機EL素子は、一对の電極間に上記芳香族炭化水素化合物を挟持させて構成されたもの

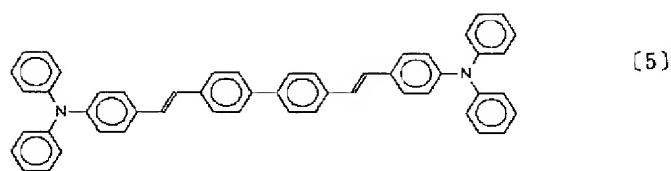
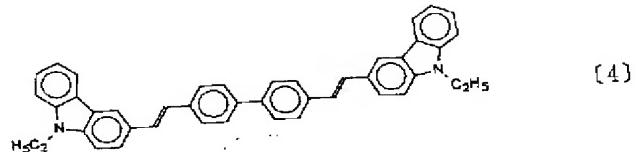
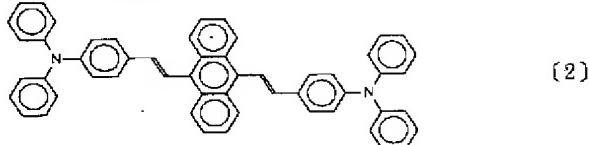
30 である。そして、この芳香族炭化水素化合物は、一对の電極間に発光層を設けてなる有機EL素子の発光層の構成材料として用いた構造のものが好ましい。また、この芳香族炭化水素化合物は、一对の電極間に発光層のほか、電子注入層や正孔注入層、電子輸送層、正孔輸送層を設けてなる構造の有機EL素子において、少なくともその正孔輸送層の構成材料として用いたものであってもよい。

【0026】このように、上記芳香族炭化水素化合物を有機EL素子の発光層や正孔輸送層の構成材料として用いた場合、この芳香族炭化水素化合物が、その分子内に電子輸送性の基と正孔輸送性の基がバランスよく配置された構造を有していることに由来して、この化合物単層でも効率よくエレクトロルミネッセンス性能を発現する。すなわち、この芳香族炭化水素化合物における硫黄原子を含有する複素環からなる基が存在することから、この化合物の分子中に、正孔を効率よく注入し、輸送することができる。また、この芳香族炭化水素化合物に炭素数21～60の芳香族縮合環が存在することから、これが電子輸送をまかなう基として機能するのである。さらに、この芳香族炭化水素化合物に存在する硫

黄原子を含有する複素環や炭素数21～60の芳香族縮合環によって、イオン化ポテンシャルが低下し、したがって、正孔が効率よく注入されるようになり、そのことによって有機EL素子の駆動電圧の低電圧化を可能にしているのである。

【0027】また、この有機EL素子の発光層の構成材料の一部として、再結合サイト形成物質を用いることができる。この再結合サイト形成物質は、両極から注入された電子と正孔がそれぞれ再結合する場所を積極的に提供する物質、あるいは電子と正孔の再結合自体は生じないが再結合エネルギーが伝搬されて光を発する場所を提供する物質である。したがって、この再結合サイト形成物質を加えることによって、前記芳香族炭化水素化合物の単独使用の場合よりも、電子と正孔とを集中的に発光層の中央付近で再結合させて、発光層における発光輝度をさらに高めることができる。

【0028】このようなことから、本発明の有機EL素子*



【0031】

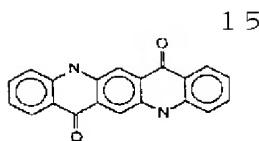
【化12】

*子の発光層の構成材料に用いる再結合サイト形成物質としては、その蛍光量子収率が高いものが好ましく、ことにその値が0.3～1.0であるものが好適である。このような再結合サイト形成物質としては、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびビラン誘導体の群から選ばれる1種あるいは2種以上の混合物が挙げられる。また、この再結合サイト形成物質として、共役系高分子を用いることができ、ことにポリアリーレンビニレン誘導体や、炭素数1～50のアルキル基置換あるいはアルコキシ基置換のポリアリーレンやビニレン誘導体などが挙げられる。

【0029】上記の再結合サイト形成物質についての具体的な化合物としては、例えば、下記に示す化合物がある。

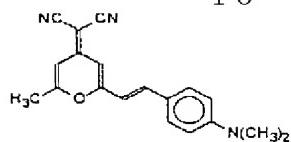
【0030】

【化11】

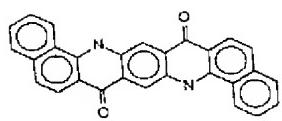


〔6〕

16

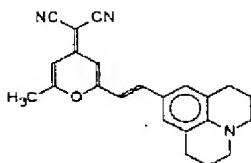


〔10〕

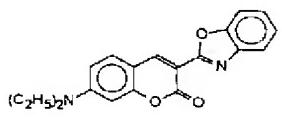


〔7〕

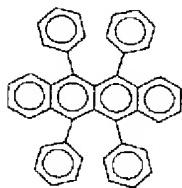
10



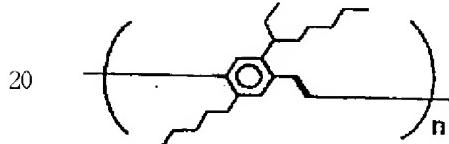
〔11〕



〔8〕



〔9〕



〔12〕

【0032】

【化13】

【0033】〔式〔12〕中のnは、50以上の整数である。〕

また、これら再結合サイト形成物質は、発光層における発色性を考慮して選択することもことが望ましい。例えば、青色の発色を所望する場合には、上記式〔3〕で表されるペリレンや、上記式〔4〕、〔5〕で表されるア

30 ミノ置換ジスチリルアリーレン誘導体などを使用することが好ましい。そして、緑色の発色を所望する場合には、上記式〔6〕や〔7〕で表されるキナクリドン誘導体あるいは上記式〔8〕で表されるクマリン誘導体などを使用することが好ましい。また、黄色の発色を所望する場合には、上記式〔9〕で表されるルブレン誘導体などを使用することが好ましい。さらに、橙色や赤橙色を所望する場合には、上記式〔10〕や〔11〕で表されるジシアノメチルピラン誘導体などを使用することが好ましい。

40 【0034】そして、この再結合サイト形成物質の配合割合は、発光層の発光輝度や発色性を考慮して定めるのであるが、具体的には、前記芳香族炭化水素化合物100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この再結合サイト形成物質の配合量が0.1重量部未満であると、発光輝度が低下する傾向があり、一方、20重量部を超えると、耐久性が低下する傾向がある。したがって、有機EL素子における発光輝度と耐久性とのバランスをよりよく維持するためには、この配合割合を、前記芳香族炭化水素化合物100重量部に対して、0.5～20重量部とするのが好まし

く、さらに好ましくはこの値を1.0~10重量部とするのがよい。

【0035】つぎに、本発明の有機EL素子における発光層の構造については、特に制限されるものではないが、製造の容易な単層からなるものが好ましい。ただし、必要に応じて、この発光層以外に、電子注入層、正孔注入層、電子輸送層、正孔輸送層などを組合合わせて設けてもよい。この発光層の厚さについては、通常の有機EL素子におけるものと同様に、100~10,000オングストロームの範囲内の値とするのが好ましい。発光層の厚さが100オングストローム未満とすると、ピンホールのない均一な厚さの発光層を形成することが困難となったり、機械的強度が低下しやすい傾向があり、一方、10,000オングストロームを超えると、製造に長時間を要し、経済的に不利となりやすいためである。したがって、この発光層の厚さは、200~3,000オングストロームの範囲内の値とするのがより好ましく、300~1,000オングストロームの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0036】つぎに、この発光層を形成する方法については、常法にしたがって形成することができる。例えば、真空蒸着法、スパッタリング法あるいはLB膜法を採用することができる。また、前記芳香族炭化水素化合物や再結合サイト形成物質を有機溶媒に溶解させて、電極上に塗布、乾燥することにより、発光層を形成することも可能である。

【0037】また、この有機EL素子における電極については、陽極には、仕事関数の大きい、例えば、その値が4.0エレクトロンボルトを超える金属や合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチオカーバイト(ITO)、インジウム銅、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウムなどの1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、この陽極の厚さは、10~1,000nmの範囲内の値とすることが好ましく、10~200nmの範囲内の値とすることがより好ましい。そして、発光層から発射された光を、外部に有效地に取りだすことができるように、ここで用いる陽極は実質的に透明、より具体的には、光線透過率が10%以上であることが好ましい。

【0038】一方、陰極については、仕事関数の小さい、例えば、4.0エレクトロンボルト未満の金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀などの1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。そして、この陰極の厚さについても、10~1,000nmの範囲内の値とすることが好ましく、10~200nmの範囲内の値とすることがより好ましい。

【0039】

【実施例】つぎに、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

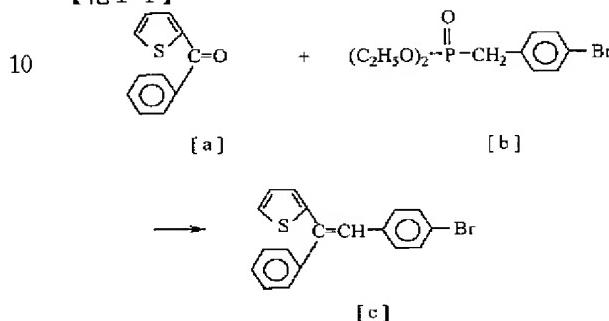
【実施例1】

(1) 芳香族炭化水素化合物(1)の合成

下記、

【0040】

【化14】



10

20

20

30

30

30

40

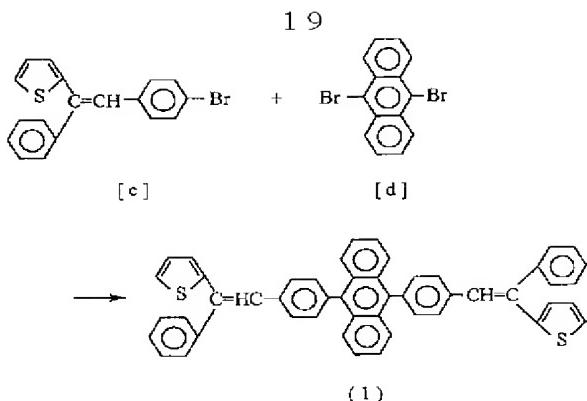
【0041】に示すように、2-ベンゾイルチオフェン[a]100g(0.5モル)と、ホスホン酸エステル[b]153g(0.5モル)を、ジメチルスルホキシド200ミリリットルに懸濁させ、これに、カリウム-t-ブトキシド56g(0.5モル)を加えた。ついで、アルゴンガス気流下、室温において反応液を6時間攪拌しながら反応させた。

【0042】反応終了後、反応生成物に、水：メチルアルコール=2：8(容量比)100ミリリットルを加え、析出した結晶をシリカゲルカラムにより精製した。この結果、淡黄色の粉末[c]110g(0.3モル)を得た。つぎに、ここで得られた化合物[c]17g(0.05モル)を無水テトラヒドロフラン80ミリリットルに溶解させた。この溶液を、沃素で活性化させたマグネシウム1.4g(0.058モル)にゆっくりと滴下させてグリニヤール試薬を製造した。さらに、1時間にわたり還流下に攪拌してグリニヤール試薬を熟成させた。

【0043】ついで、9,10-ジブロモアントラセン[d]6g(0.018モル)を無水テトラヒドロフランに溶解させ、これにPdCl₂(PPh₃)₂0.7g(9.8×10⁻⁴モル)を加えた。この溶液を攪拌しながら1モル濃度のDIBALトルエン溶液2.0ミリリットルを加えた。このようにして調製した溶液を、50℃に加温し、これに、さきに熟成したグリニヤール試薬を滴下した。反応液は、黒色を呈した。この反応液を6時間、還流下に攪拌して、下記の反応を行った。

【0044】

【化15】



【0045】反応終了後、生成物を放冷して、これにアセトン50ミリリットルとメチルアルコール50ミリリットルおよび水20ミリリットルを加え、析出した結晶を沪取した。この化合物をトルエン100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末2.3g(0.003モル)を得た。収率は、17%であった。つぎに、得られた化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z = 698$ のみであり、目的の化合物(1)が得られていることが確認された。

【0046】2) 有機EL素子の作製

縦25mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に、厚さ100nmのインジウムチンオキサイド（ITO）薄膜を蒸着して陽極を形成し、透明支持基板とした。つぎに、この透明支持基板をイソプロピルアルコールにより5分間超音波洗浄した後、純水を用いてさらに5分間洗浄した。ついで、洗浄した透明支持基板を、真空蒸着装置（日本真空技術社製）における真空チャンバー内のホルダーに固定し、同じく真空チャンバー内に設けられたモリブデン製の2個の抵抗加熱ポートに、それぞれ、上記（1）において得られた芳香族炭化水素化合物（1）200mgと、再結合サイト形成物質としての式〔5〕に示した、4,4'-ビス〔2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル〕ビフェニル（第1表中、DSBiと略記する）200mgとを収容した。

【0047】この状態で、真空チャンバの圧力を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、2個の抵抗加熱ポートを同時に加熱し、上記芳香族炭化水素化合物と再結合サイト形成物質からなる、厚さ80nmの発光層を形成した。なお、発光層における上記芳香族炭化水素化合物と再結合サイト形成物質との混合比率は、重量比で、40:1であることが別途確認された。

【0048】つぎに、真空チャンバ内から、発光層が形成された透明支持基板を取り出し、ステンレス製のマスクを発光層面に装着し、電極形成部分以外を覆った状態で、真空チャンバ内のホルダーに再び固定した。また、真空チャンバ内に設けられたタンクステン製のバスケット内に銀ワイヤ0.5 gを収容し、さらに、抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを収容した。この状態

で、真空チャンバの圧力を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、バスケットおよび抵抗加熱ポートを同時に加熱し、銀を 0.1 nm/sec. の蒸着速度、マグネシウムを 1.8 nm/sec. の蒸着速度で蒸着した。このようにして、厚さ 200 nm の陰極（マグネシウムと銀の混合電極）を形成し、本発明の有機EL素子を得た。

【0049】(3) 有機EL素子の評価

上記(2)において得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、10Vの電圧を、電流密度が2.5mA/cm²

10 m^2 の条件で印加し、初期評価を行ったところ、ピーク波長が 470 nm である青色の均一発光が得られた。また、輝度計を用いて、青色発光の発光輝度を測定したところ、 $180 \text{ cd}/m^2$ であり、発光効率は、2.3 ルーメン/W であった。また、初期評価の終了した有機EL素子を窒素気流中に載置し、発光輝度が $100 \text{ cd}/m^2$ となるように印加電圧の値を設定した。その状態で定電流駆動を続けたところ、発光輝度が初期値の半分である $50 \text{ cd}/m^2$ となるのに、約 1000 時間という長時間要した。したがって、本発明の有機 EL 素子
20 は、優れた耐久性を有していることが確認された。

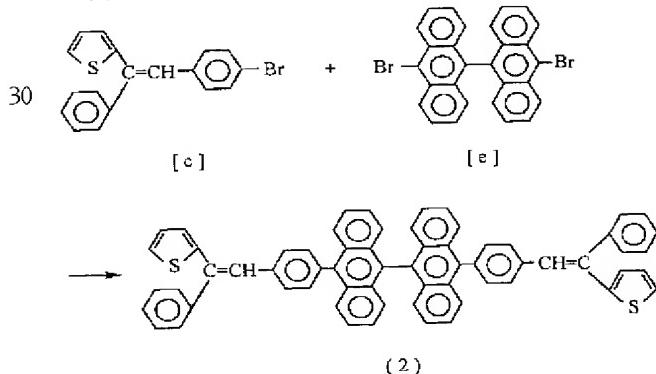
【0050】〔実施例2〕

(1) 芳香族炭化水素化合物 (2) の合成

実施例1の(1)において用いた化合物〔d〕に代えて、化合物〔e〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

[0051]

【化16】



【0052】の反応を行い、黄色化合物を1.8gを得た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z = 874$ のみであり、目的の化合物(2)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物(1)に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物(2)を用い、また実施例1で用いた4,4'-ビス[2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニルの代わりに、前記式〔10〕で示したジシアノメチルピラン誘導体(第1表中、DCM1と

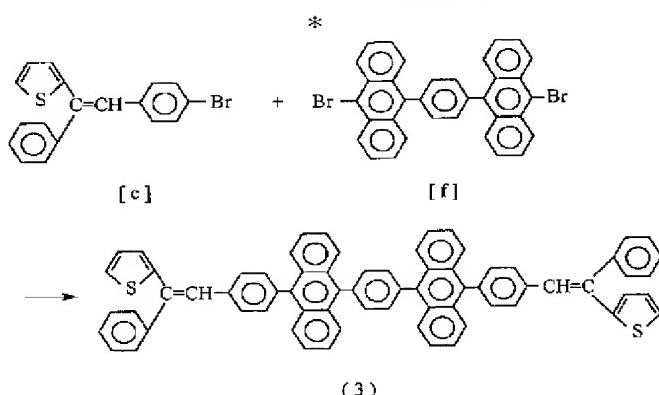
21

略記する)を用いた他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

【0053】〔実施例3〕



【0055】の反応を行い、黄色化合物を1.2gを得た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z=950$ のみであり、目的の化合物(3)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物(1)に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物(3)を用いた他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

* (1) 芳香族炭化水素化合物(3)の合成

実施例1の(1)において用いた化合物〔d〕に代えて、化合物〔f〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

【0054】

【化17】

※上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

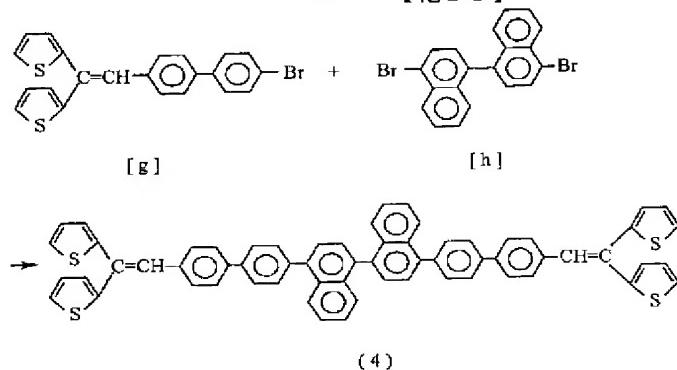
【0056】〔実施例4〕

(1) 芳香族炭化水素化合物(4)の合成

実施例1の(1)において用いた化合物〔c〕に代えて、化合物〔g〕を用い、また化合物〔d〕に代えて、化合物〔h〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

【0057】

【化18】



【0058】の反応を行い、黄色化合物を1.2gを得た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z=938$ のみであり、目的の化合物(4)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物を用いた他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

★ (3) 有機EL素子の評価

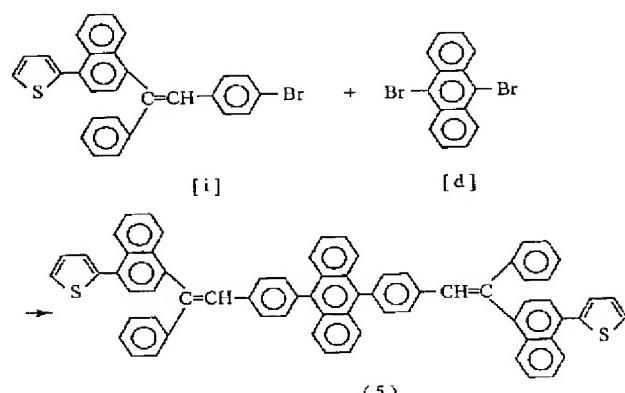
上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

【0059】〔実施例5〕

(1) 芳香族炭化水素化合物(5)の合成

実施例1の(1)において用いた化合物〔c〕に代えて、化合物〔i〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

【化19】

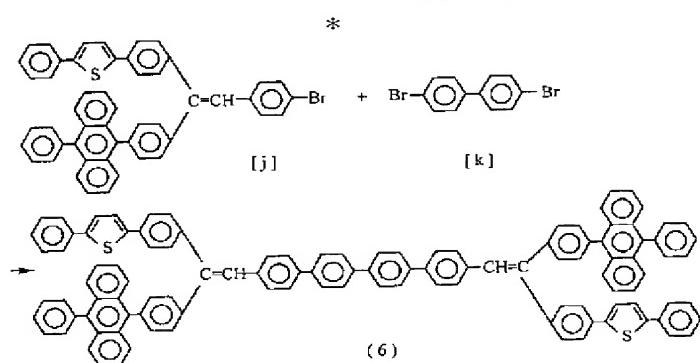


【0061】の反応を行い、黄色化合物を1.0gを得た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z = 950$ のみであり、目的の化合物(5)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物(1)に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物(5)を用い、再結合サイト形成物質は使用しなかった他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価



【0064】の反応を行い、黄色化合物を1.1gを得た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z = 1482$ のみであり、目的の化合物(6)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物(1)に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物(6)を用いた他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

【0065】〔実施例7〕

(1) 芳香族炭化水素化合物

（二）对当前的制度安排进行的（二）评价

*上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

【0062】〔実施例6〕

(1) 芳香族炭化水素化合物(6)の合成

実施例1の(1)において用いた化合物〔c〕に代えて、化合物〔j〕を用い、また、化合物〔d〕に代えて、化合物〔k〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

【0063】

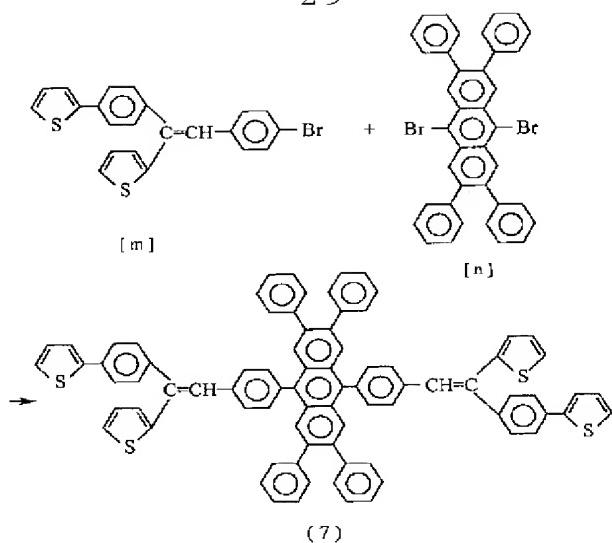
【化20】

※実施例1の(1)において用いた化合物〔c〕に代えて、化合物〔m〕を用い、また、化合物〔d〕に代えて、化合物〔n〕を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記

【0066】

40 【化21】

25



【0067】の反応を行い、黄色化合物を得*

第1表

26

*た。ついで、ここで得られた黄色化合物の質量分析(FD-MS)を実施したところ、 $m/Z = 1166$ のみであり、目的の化合物(7)が得られていることが確認された。

(2) 有機EL素子の作製

実施例1において用いた芳香族炭化水素化合物(1)に代えて、上記(1)で合成した芳香族炭化水素化合物(7)を用い、再結合サイト形成物質は使用しなかった他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

上記(1)で得られた有機EL素子につき、実施例1と同様にして評価を行った。このものについての評価結果を第1表に示す。

【0068】

【表1】

実施例	化合物	再結合サイト形成物質	発光色	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (L u/W)
1	(1)	DSBi	青	180	2.3
2	(2)	DCM1	橙	80	1.0
3	(3)	DSBi	青	200	2.5
4	(4)	DSBi	青	250	3.1
5	(5)	(なし)	青緑	320	4.0
6	(6)	DSBi	青	300	3.8
7	(7)	(なし)	緑	300	3.8

【0069】〔実施例8〕

(1) 有機EL素子の作製

縦25mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に、厚さ100nmのインジウムチンオキサイド(ITO)薄膜を蒸着して陽極を形成し、透明支持基板とした。つぎに、この透明支持基板をイソプロピルアルコールにより5分間超音波洗浄した後、純水を用いてさらに5分間洗浄した。

【0070】について、実施例5の(1)において合成した芳香族炭化水素化合物(5)と、再結合サイト形成物質として上記式(12)で示したブチルエチルヘキシルポリフェニレン誘導体とを容器内に収容し、トルエンを用いて均一に溶解させて塗布液とした。つぎに、透明支持基板上に、スピンドローラを用いて1000rpmの回転条件で、塗布液を塗布した後、加熱乾燥して、厚さ9※50

※5nmの発光層を形成した。さらに、実施例1と同様に、厚さ200nmの陰極(マグネシウムと銀の混合電極)を発光層上に形成して有機EL素子を得た。

【0071】(2) 有機EL素子の評価

上記(1)で得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、8Vの電圧を印加し、初期評価を行ったところ、緑色の均一発光が得られた。また、輝度計を用いて、発光輝度を測定したところ、150cd/m²であり、発光効率は、2.4ルーメン/Wであった。

【0072】

【発明の効果】本発明の芳香族炭化水素化合物は、有機EL素子の発光層または正孔輸送層の構成材料として有用性が高く、またこの芳香族炭化水素化合物を発光層または正孔輸送層の構成材料として用いた有機EL素子は、その駆動電圧を低電圧化させることができる。ま

27

た、この芳香族炭化水素化合物は、高い耐熱性を有することから、有機EL素子の長期間の連続駆動によっても

28

性能の低下をきたすことなく、耐久性に優れた有機EL素子を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. C1. 7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
-----------------	------	-----	------------

)

C O 7 D 339/08		C O 7 D 339/08	
----------------	--	----------------	--

409/14	2 4 1	409/14	2 4 1
--------	-------	--------	-------

	3 3 3		3 3 3
--	-------	--	-------

C O 9 K 11/06	6 3 5	C O 9 K 11/06	6 3 5
---------------	-------	---------------	-------

H O 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	
---------------	--	---------------	--

	33/22		33/22
--	-------	--	-------

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB04 AB06 AB14 CA01

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

4C023 PA08

4C033 AA04 AA17 AD09 AD17

4C036 AA02 AA05 AA17

4C063 AA05 BB06 CC94 CC97 DD34

DD92 EE10

PAT-NO: JP02000053677A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 2000053677 A
TITLE: AROMATIC HYDROCARBON COMPOUND
AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT
BY USING THE SAME
PUBN-DATE: February 22, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AZUMA, HISAHIRO	N/A
HOSOKAWA, CHISHIO	N/A
KUSUMOTO, TADASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEIMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10225680

APPL-DATE: August 10, 1998

INT-CL (IPC): C07D333/10 , C07D275/02 ,
C07D277/22 , C07D279/20 ,
C07D333/54 , C07D339/08 ,
C07D409/14 , C09K011/06 ,
H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound of a sulfur atom-containing aromatic hydrocarbon compound, and useful as a constituent material of an organic electroluminescence element having high thermal stability, high luminescent characteristics and a low drive voltage.

SOLUTION: This new compound is the one of formula I [X is a 21-60C arylene (substituted with a 1-30C alkyl or the like) or a polyarylene; Y1 and Y2 are each a 4-30C monovalent group comprising a heterocycle having a sulfur atom, or a sulfur atom-containing polyarylene of an aggregate of aryles including the before heterocycle; R1 and R2 are each a 6-30C aryl (substituted with one or more kinds of H, a 1-30C alkyl and the like), a polyaryl of the aggregate of the before group, or the like], e.g. a compound of formula II. The compound of formula I is obtained, for example, by forming a compound of formula III into a Grignard reagent, and coupling the obtained Grignard reagent with a compound of the formula Br-X-Br (e.g. 9,10-dibromoanthracene).

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO